Münster i/W. 1934. No 23

Phil. Diss.

Chemie

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN LÖSUNGSZUSTAND EINIGER SCHWERMETALLSALZE

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde einer Hohen Philosophischen - und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms - Universität in Münster i.W.

Vorgelegt von

Friedrich Hefer aus Hagen i. W.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. III. 28
Dekan: Herr Prof. Dr. Ettlinger †
Referent: Herr Prof. Dr. Ley.

Münster i. W. 1933
Buchdruckerei A. Frye Münster i. W., Hörsterstraße 47-48

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter und dem Gedächtnis
meines verstorbenen Vaters!

Untersuchungen über den Lösungszustand einiger Schwermetallsalze.

A. Einleitung.

Die hier beschriebenen Versuche über den Zustand von Schwermetallsalzlösungen stehen in nahem Zusammenhang mit optischen Messungen an diesen Salzen. Schon vor längerer Zeit wurde festgestellt [1]), daß Kupfersulfatlösungen, für die im gesamten sichtbaren Spectrum das Gesetz von Beer mit großer Genauigkeit gilt, im ultravioletten Gebiet diesem Gesetz nicht folgen.

Bei Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes ist die Absorption, gemessen durch den (z. B. dekadischen) Extinctionscoefficienten, der Concentration des absorbierenden Stoffes proportional. Der Extinctionscoefficient k einer Lösung ist definiert durch die Beziehung:

$$\log J_0 / J = k \cdot d$$

wo d die durchstrahlte Schichtdicke in cm, J_0 die Intensität der eintretenden, J die der austretenden monochromatischen Strahlung der Wellenlänge λ ist.

Bei Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes gilt für jede Concentration c der Lösung die Beziehung:

$$k = \varepsilon \cdot c,$$

d. h. es existiert eine von der Concentration unabhängige Constante ε, die als Molarextinction bezeichnet wird.

Es wurden für Kupfersulfat folgende zusammengehörige Werte von ε und λ bei den Concentrationen:

c = 0.5, 0.1 und 0.01 molar gefunden.

	c = 0,5	0,1	0,01
ε = 14,5	λ = 2871	2840	2760
29,6	2760	—	2655
72,4	2631	2608	2497

Während somit das Sulfat des Kupfers wesentliche Abweichungen vom Beer'schen Gesetz zeigt, sind in dem gleichen Concentrationsintervall die ε-Werte bei Kupferperchlorat kaum variabel; auch bei Kupfernitrat sind nach früheren qualitativen Messungen von K. Schäfer [2]) große Abweichungen von der Pro-

[1]) Ley und Hegge, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 70 (1916). Mecke und Ley, Z. f. phys. Ch. 111, 385 (1924).

[2]) K. Schäfer, Z. f. wiss. Photgr. 17, 204 (1918).

portionalität zwischen Concentration und Absorption vorhanden.

Ein analoges Resultat zeigte sich früheren Messungen zufolge beim Silbernitrat und Silberperchlorat. Ersteres weist große Abweichungen vom Beer'schen Gesetz auf [3]), letzteres verhält sich nach Messungen, die im hiesigen Institut von Herrn Heidbrink angestellt sind, normal bezw. sind die Abweichungen von der Proportionalität gering.

Zur Erklärung der optischen Inkonstanz der Sulfate und Nitrate im Gegensatz zu den Perchloraten liegt es besonders nahe, für die erstgenannten Salze eine chemische Veränderung in der Lösung anzunehmen. Hier kommt in erster Linie Autokomplexbildung in Frage, besonders, wenn man berücksichtigt, daß in concentrierten Lösungen des Kupferchlorids tatsächlich die Existenz anionischer Komplexe wie $(Cu\ Cl_4)''$ u. a. neben den Kationen $[Cu(H_2O)n]^{\cdot\cdot}$ sicher nachgewiesen ist. Analoges könnte auch für Kupfersulfatlösungen zutreffen, nur wäre die Existenz von Anionen wie $(SO_4\ Cu\ O_4S)''$ in geringerem Umfange neben normalen Kupferionen möglich. Die auffällige optische Konstanz am roten Ende des Spectrums würde sich dann so erklären, daß hier die Kationen und die in geringer Menge vorhandenen kupferhaltigen Anionen im Gegensatz zum Kupferchlorid ungefähr gleich absorbieren. Auch bei den Nitraten könnte man ähnliche Komplexe annehmen. Tatsächlich sind Komplexe der Nitrate in festem Zustande bekannt, die allerdings in Lösung äußerst weitgehend zerfallen sein dürften. Im Gegensatz hierzu ist es bekannt, daß die Perchlorate äußerst wenig Neigung zeigen, komplexe Perchlorate zu bilden.

Zur Deutung der Absorptionsanomalien braucht man indessen der Komplexbildung, d. h. dem rein chemischen Vorgange, keine entscheidende Rolle zuzumessen. Es wäre möglich, daß die Absorption auch in entscheidender Weise durch die specifische Natur der Anionen mitbedingt wird. Man wird dabei an der Grundanschauung festhalten müssen, daß die Absorption sämtlicher genannten Cuprisalze sowohl im sichtbaren wie im ultravioletten Gebiet des Spectrums durch das allen gemeinsame Cupriion bewirkt bezw. beim Nitrat mitbedingt wird; es ist aber wahrscheinlich, daß, besonders in concentrierten Lösungen, auch die vorhandenen Anionen einen specifischen, etwa die Absorption verstärkenden Einfluß ausüben können, der beim $Cl\ O_4'$ — Jon geringer sein wird, als beim NO_3' — Jon. Daß Neutralsalze die Absorption bestimmter Salze, wie der Nitrate und Pikrate merklich beeinflussen können, auch wenn sie kein gemeinsames Jon enthalten, ist unlängst von v. Halban und

[3]) K. Schäfer, Z. f. wiss. Photgr. 8, 212 (1910).
Ley und Volbert, Z. f. wiss. Photgr. 23, 41 (1924).

Ebert gezeigt worden.[4]) Schon durch die Sonderstellung des $Cl\,O_4'$ — Jons wird der geringere Einfluß dieses Jons angezeigt. Die vier Sauerstoffatome sind mit dem siebenfach positiv geladenen Chloratom in besonders fester Bindung vorhanden, wie schon Heydweiller aus Dispersionsmessungen geschlossen hat.[5]) Zu noch concreteren Vorstellungen kommt Fajans[6]), der im $Cl\,O_4'$ — Jon eine äußerst starke Deformation der Elektronen des Sauerstoffs durch das positiv geladene Chloratom annimmt.

Es hatte nun ein Interesse, zu untersuchen, ob etwa die Perchlorate des Kupfers und Silbers auch hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens eine Sonderstellung gegenüber den anderen einwertigen Anionen, besonders den NO_3' — Jonen einnehmen.

Zu diesem Zwecke wurden Messungen von Potentialdifferenzen an Elektroden:

$Cu/Cu\,X_2$ und $Ag/Ag\,X$, sowie Leitfähigkeitsmessungen an den Salzen $Cu\,X_2$ und $Ag\,X$ vorgenommen. Es soll zunächst lediglich die Summe der experimentellen Ergebnisse dargestellt und eine Uebersicht über das Versuchsmaterial gegeben werden.

B. Experimenteller Teil

I. Das Versuchsmaterial und die Darstellung der verwendeten Präparate.

Mit den Perchloraten des Kupfers lassen sich, streng genommen, nur die Salze einbasischer Säuren vergleichen; außer dem Nitrat wurde noch das Benzolsulfonat — $Cu\,(C_6\,H_5\,SO_3)_2$ — untersucht. Die Benzolsulfosäure ist bekanntlich äußerst stark bezw. vollständig dissociiert und der Salpetersäure hinsichtlich ihrer Stärke vergleichbar. Die Sulfate wurden nur insofern untersucht, um Anschluß an die in der Literatur vorhandenen Messungen zu erhalten.

Sowohl für die Messungen der elektromotorischen Kräfte, als auch für die Leitfähigkeitsmessungen waren besonders reine Präparate erforderlich. Ich gebe zunächst eine Uebersicht über dieselben und die Methoden der Herstellung und Reinigung.

Kupfersulfat.

Kupfersulfat — $Cu\,SO_4 + 5\,H_2\,O$ — kam als sehr reines Präparat von Merck zur Verwendung, das nicht weiter gereinigt zu werden brauchte. Die verschiedenen Concentrationen wurden durch Verdünnen einer durch direktes Abwägen hergestellten Ausgangslösung erhalten und die Concentration durch Elektroanalysen controlliert; die Werte der Analysen stimmten im Mittel bis auf 0.2% überein.

[4]) Z. f. phys. Ch. 112, 359 (1924).

[5]) Ann. d. Phys. 41, 520 (1913).

[6]) Naturwissenschaften 11, 165 (1923).

Kupferperchlorat.

Kupferperchlorat —$Cu\ (Cl\ O_4)_2 + 6\ H_2\ O$ — ist ein tiefblaues Salz, das stark hygroskopische Eigenschaften zeigt. Es wurde durch Umsetzen von Kupfersulfatlösung und solcher von Bariumperchlorat (Merck) in stöchiometrischem Verhältnis gewonnen. Zwecks vollständiger Trennung der tiefblauen Lösung von dem gefällten Bariumsulfat wurde durch ein Glasfilter von Schott und Gen. mit feinster Porenweite filtriert. Nach dem Eindampfen bis zur Sirupdicke und eintägigem Stehen über concentrierter Schwefelsäure scheidet sich das Salz in tiefblauen Nadeln ab. Zur Reinigung diente ein viermaliges Umkristallisieren aus Wasser. Nach dieser Operation ist das Salz als rein anzusprechen. Jedenfalls ergaben Messungen an einem siebenmal umkristallisierten Präparat völlige Uebereinstimmung mit denen an einem viermal umkristallisierten. Es ist zu beachten, daß die Reinigungsoperationen: Abfiltrieren, Eindampfen usw. der Kupferperchloratlösungen nur in Glas und Porzellangefäßen geschah, um eine Reduktion des Salzes durch Filterfasern, organische Teilchen usw. zu vermeiden. Der Kristallwassergehalt wurde auf Grund mehrerer Elektroanalysen zu $6\ H_2\ O$ ermittelt.

Die Lösungen des Kupferperchlorats zeigen infolge Hydrolyse schwach saure Reaktion. Aehnlich wie beim Kupfersulfat wurden die Lösungen durch ungefähres Abwägen und nachheriges Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen hergestellt, die genaue Concentration durch zwei übereinstimmende Elektroanalysen ermittelt.

Kupfernitrat.

Für die Messungen des Kupfernitrats war ein Präparat von Kahlbaum (reinst.) vorhanden. Trotz zweimaligem Umkristallisieren des Salzes ergaben die Messungen völlige Uebereinstimmung mit denen am Ausgangsmaterial, sodaß in Zukunft auf eine weitere Reinigung verzichtet werden konnte. Die Lösungen wurden, wie oben beschrieben, hergestellt. Die genaue Concentration ergab sich aus zwei Elektroanalysen.

Kupferbenzolsulfonat.

Kupferbenzolsulfonat — $Cu\ (C_6\ H_5\ SO_3)_2 + 6\ H_2\ O$ — wurde aus Bariumbenzolsulfonat und Kupfersulfat in analoger Weise wie das Perchlorat erhalten. Das Salz kristallisiert in hellblauen Tafeln, fühlt sich fettig an und ist nicht hygroskopisch. Die Löslichkeit des Salzes ist geringer als die des Kupfersulfats. Der Kristallwassergehalt wurde zu $6\ H_2\ O$ ermittelt. Herstellung der Lösungen und Ermittlung der genauen Concentrationen geschah wie oben.

Silbernitrat.

Für Silbernitrat war ein Präparat von Merck (puriss.) vorhanden, das direkt zur Herstellung der Lösungen benutzt wurde. Durch Abwägen und Auffüllen auf ein entsprechendes Volumen wurde eine circa einfach molare Lösung hergestellt, die genaue Concentration durch zwei gravimetrische Silberbestimmungen ermittelt. Die verdünnteren Lösungen ließen sich mit genügender Genauigkeit durch entsprechendes Verdünnen der einfach molaren Lösung gewinnen.

Silberperchlorat.

Silberperchlorat ist ein farbloses, sehr hygroskopisches Salz, das aus Silbercarbonat und Perchlorsäure gewonnen wurde. Eine andere Methode beruht auf der Darstellung aus Silberoxyd und Perchlorsäure. Das reine Salz ist kristallwasserfrei. Seine Lösungen reagieren neutral. Nach viermaligem Umkristallisieren erwies sich das Salz als rein. Wesentlich ist bei der Reinigung ein Abschluß von Chlor- und Schwefelwasserstoffgasen, da sich diese Verunreinigungen nicht sofort erkennen lassen — Ag Cl löst sich bekanntlich in conzentrierten Silbersalzlösungen in merklichen Mengen auf. —

Die Lösungen wurden ebenso, wie bei den früher besprochenen Salzen hergestellt und ihre Concentration durch Silberbestimmung ermittelt.

Sämtliche Präparate wurden vor den Messungen noch einmal eingehend auf Verunreinigungen, insbesondere auf Gehalt an Chlorionen, der sehr leicht aus der Laboratoriumsluft stammen kann, untersucht, die Salze: Kupferperchlorat, Kupfernitrat und das Kupferbenzolsulfonat überdies noch auf die Anwesenheit von SO_4'' — Jonen.

II. Die verwendete Apparatur.

Die Potentialmessungen geschahen nach der Poggendorff'schen Kompensationsmethode. Als Stromquelle diente ein zwei Volt-Akkumulator von 36 Ampèrestunden Kapazität. Als Gefällsdraht wurde ein Platindraht von einem Meter Länge und ein Vorschaltwiderstand aus Konstantandraht vom neunfachen Widerstand des Platindrahtes verwendet. Der Gesamtwiderstand der Brücke betrug ca. 130 Ohm. Da durch Temperatureinflüsse — der Temperaturcoefficient des Widerstandes des Platins ist sehr viel größer als der des Konstantans — die Correcturen der verlängerten Brücke sich dauernd änderten, wurde das Verfahren angewendet, nach jeder Messung die Correctur an der betreffenden Stelle der Brücke festzustellen. Es geschah dies dadurch, daß sekundär zur Brücke ein Stöpselrheostat von 0.1 bis 5 000 Ohm und eine zweite Stromquelle (Leclanchéelement) geschaltet war. Durch Umlegen der Schaltdrähte auf der

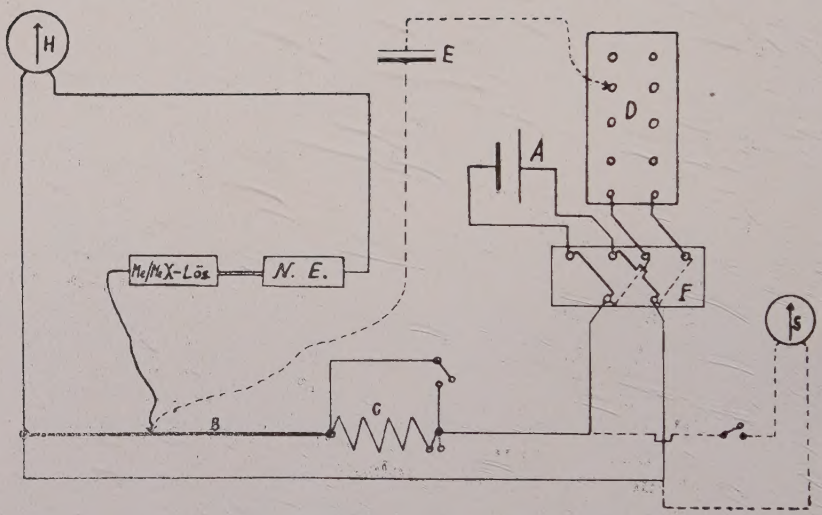

Fig. 1

A - Akkumulator
B - Gefällsdraht
C - Vorschaltwiderftand
D - Rheostat
E - Leclanchéelement
F - Schaltbrücke
G - Milliampèremeter
H - Nullinftrument

Schaltbrücke konnte mittels des als Nullinstrument verwendeten Milliampèremeters (Empfindlichkeitsgrenze $4 \cdot 10^{-6}$ Ampère) die Correctur auf der Brücke nach jeder Messung festgestellt werden (s. Figur 1: punktierte Schaltung). Als eigentliches Nullinstrument für die Potentialmessungen wurde ein sehr empfindliches Spiegelgalvanometer verwendet. Als Eich-Element diente ein im hiesigen Laboratorium hergestelltes Cadmiumnormalelement, dessen elektromotorische Kraft gegen ein von der Technischen Reichsanstalt geeichnetes Weston-Element gemessen wurde. Die E. K. betrug:

$$1.0195 + 0.00004 \cdot (20^0 - t^0) \text{ Volt.}$$

Die selbst hergestellten Kalomelnormalelektroden besaßen die übliche Form.

Zweimal destilliertes Quecksilber wurde mit reinem Kalomel, das aus Mercuronitratlösung mit KCl-Lösung gefällt und durch öfteres Waschen mit der entsprechenden Chlorkaliumlösung (1,0 oder 0,1 norm.), gereinigt wurde, zu einer Paste verrieben. Ueber die Paste wurde entsprechende Chlorkaliumlösung (1,0 oder 0,1 norm. die mit Kalomel gesättigt war, geschichtet. Durch einen angebrachten Trichter wurde ermöglicht die Chlorkaliumlösung durch die Verbindungsrohre zu drücken. Der Kontakt bestand aus einem eingeschmolzenen Platindraht. Die Kette:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \quad \underset{\frac{n}{10}}{KCl} \parallel \underset{\text{gesättigt}}{KCl} \mid \underset{\frac{n}{1}}{KCl} \; Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

ergab bei ca. 20°C den Wert 0.0516 Volt, der dem Sauer'schen Werte [7]) hinreichend nahe kommt.

Als Elektrodengefäße wurden drei Formen benutzt.

Das erste Gefäß faßte ca. 25 ccm Flüssigkeit. Wesentlich ist ein dichter Abschluß, um den Druck, der durch Niveauunterschiede entsteht, auszugleichen und dadurch Konvektionsströme an der Berührungsstelle mit der Zwischenflüssigkeit zu verhindern. Um die Diffusion von der Zwischenflüssigkeit in das Elektrodengefäß auf ein Minimum zu beschränken wurde die Oeffnung mit einem Filterpfropf verstopft. Dieses Gefäß fand hauptsächlich bei den Messungen der Silbersalze Verwendung.

Da sich zeigte, daß bei der Anordnung das Diffusionspotential an der Berührungsstelle mit der Zwischenflüssigkeit sich nur sehr langsam ausglich, wurde ein Verfahren angewendet,

[7]) Sauer, Z. f. phys. Ch. 47, 146—84 (1904).

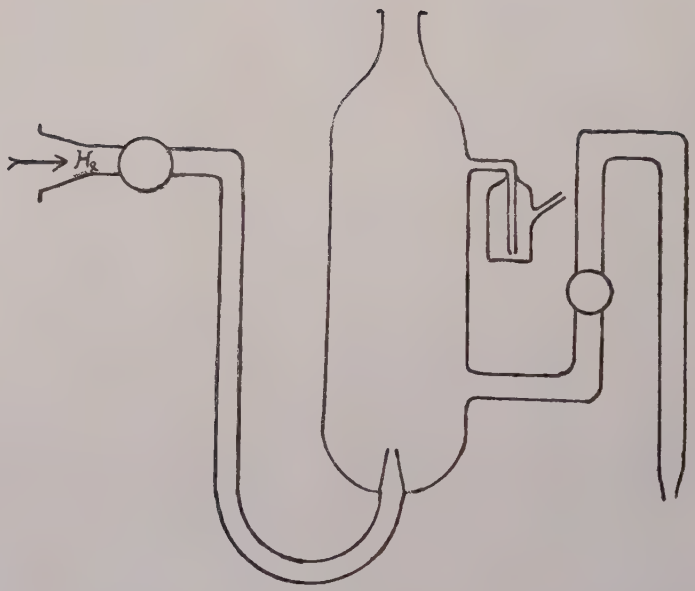

Fig. 2

das von Bjerrum [8]) angegeben ist. Es wurde von einer Verstopfung des Verbindungsrohres abgesehen, vielmehr der Ausgleich des Diffusionspotentials, der nach Ansicht Hendersons [9]) auf der Herstellung einer neutralen Mischschicht beruht, dadurch beschleunigt, daß das Verbindungsrohr in ein Gefäß mit Seesand, der mit der Zwischenflüssigkeit angefeuchtet wurde, tauchte. Durch die Sandkörner wird eine innige Vermischung der beiden Flüssigkeiten und damit die Herstellung einer neutralen Mischschicht gewährleistet. Es zeigte sich im Laufe der Messungen, daß die praktische Eliminierung des Flüssigkeitspotentials mit gesättigter Chlorkaliumlösung völlig ausreichend ist, da durch die geringe Constanz der Kupferelektroden viel größere Unsicherheiten in die Resultate getragen werden. Möglicher Weise ist aber bei den concentrierteren Lösungen die Eliminierung des Diffusionspotentials nicht vollständig gelungen.

Das in Fig. 2 dargestellte Gefäß diente zur Prüfung des Einflusses von Luftsauerstoff und Kohlensäure auf die Elektroden.

Bei den Messungen an den Silbersalzen wurde als Zwischenflüssigkeit gesättigte Ammoniumnitratlösung benutzt.

III. Die Elektroden.

In der Literatur finden sich zahlreiche, aber unter sich sehr verschiedene Messungen der Potentialsprünge von Kupferelektroden gegen Kupfersalzlösungen. Während Neumann [10]) für die Kette: $Cu \mid \underset{0,5\ \text{molar}}{Cu\,SO_4} \mid$ indiff. Lösung $\mid \underset{1,0}{KCl}\ Hg_2\ Cl_2 \mid Hg$ bei 17°C den Wert + 0.025 Volt findet, ergibt sich nach den Messungen von Labendzinski [11]) der Wert + 0.021 Volt. Die Resultate der Messungen von Immerwahr[12]) und von R. Luther[13]) stehen den Neumann'schen Messungen am nächsten. Worin nun diese Differenzen begründet sind, kann jetzt natürlich nicht mehr mit Sicherheit gesagt werden. Unreinheit der Präparate kann eine der Ursachen sein. Sicher dürfte jedoch sein, daß die in den oben genannten Arbeiten des öfteren betonte Konstanz der Kupferelektroden keineswegs so groß ist, wie bisher immer angenommen wurde. Das zeigt eine Arbeit von Cohen, [14]) der nach den verschiedensten Methoden versucht hat, konstante Kupferelektroden zu erhalten. Es ist ihm nur gelungen, „annähernde Konstanz" zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls Untersuchungen über die Konstanz der Kupferelektroden angestellt. Es zeigte sich dann, daß der von Labendzinski gefundene Wert von + 0.021 Volt für die oben ge-

[8]) Bjerrum, Z. f. Elek. Ch. 17, 58, 389 (1911).
[9]) Henderson, Z. f. phys. Ch. 59, 118 (1907).
[10]) Neumann, Z. f. phys. Ch. 14, 193—230 (1894).
[11]) Labendzinski, Diss. Breslau 1904.
[12]) Immerwahr, Z. f. phys. Ch. 24, 269; 25, 112; (1897).
[13]) R. Luther, Z. f. phys. Ch.34, 488; (1900)
[14]) Cohen, Z. f. phys. Ch. 60, 706—27; (1907).

nannte Kette der am besten definierte ist.

Die Herstellung geeigneter Kupferelektroden gestaltet sich da die Vorgeschichte der Herstellung berücksichtigt werden muß, verhältnismäßig schwierig. Es ist bisher weder der Einfluß der Säureconcentration noch der der Concentration an $Cu^{\cdot\cdot}$ Jonen in der Verkupferungsflüssigkeit hinreichend bekannt. Foerster [15]) hat entsprechende Untersuchungen beim Eisen angestellt. Die Stromstärke und in ihrer Abhängigkeit die Form des Niederschlages übt sicherlich einen Einfluß auf die Brauchbarkeit der Elektroden aus. Temperaturänderungen des galvanischen Bades werden schon allein wegen der damit verbundenen Zustandsänderung der Lösung (Hydrolyse u. a.) Bedeutung haben. Beachtung verdient auch das Größenverhältnis von Kathoden- und Anodenfläche.

Es seien an dieser Stelle einige Ergebnisse der Untersuchungen über die Konstanz von Kupferelektroden mitgeteilt. Das Prinzip war, das Gleichgewichtspotential sowohl von der edleren, positiven Seite, als auch von der negativen Seite zu erreichen. Foerster [15]) hat auf diese Weise das Gleichgewichtspotential des Eisens bestimmt.

Die Elektroden — 5 mm dicke Kupferstäbe — wurden in einer schwach mit Schwefelsäure angesäuerten ca. einfach molaren Kupfersulfatlösung mit Platinanode verkupfert. Die unten angegebenen Werte der Kette: $Cu \quad \underset{0{,}5\ \text{molar}}{Cu\,SO_4} \,/\, \underset{\text{ges.}}{KCl} \,/\, \underset{1{,}0}{KCl\,Hg\,Cl} \,/\, \underset{\text{bei ca } 18^0\,C}{H}$ stellen die direkt beim Zusammensetzen der Kette gemessenen Werte dar. Die Elektroden wurden sehr langsam negativer, oft erst im Laufe mehrerer Tage. Daß hierbei der Einfluß des Diffusionspotentials keine Rolle spielt, geht daraus hervor, daß nach dem Auswechseln der Elektroden — wobei der übrige Teil der Apparatur also völlig unverändert blieb — sich dieselben Erscheinungen wiederholten. Dasselbe gilt auch für die folgenden Untersuchungen. Da sich im Laufe mehrerer Tage sichtbare Veränderungen der Oberfläche der Elektroden vollzogen, konnten diese gemessenen Werte nicht als maßgebend betrachtet werden. Nachstehend folgt eine Tabelle, die den Einfluß der Stromdichte zu erkennen gibt.

Dauer der Elektrolyse	Stromdichte Ampère pro qdm	Sromstärke Ampère	Direkt gemessene Werte d. Kette: Cu	$Cu\,SO_4$ m=0,5	KCl ges.	$KCl\,Hg_2\,Cl_2$ 1,0	H
15 Std.	0,0459	0,01	+0,028 Volt				Farbe des Niederschl. hellrot
2 „	0,229	0,05	+0,0279 „				↓
1/2 „	1,834	0,4	+0,024 „				V
1/2 „	3,67	0,8	+0,020 „				dunkelbra

[15]) Foerster, Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft 2 (1909

Zu dieser Tabelle sei noch folgendes bemerkt. Die edleren Werte wurden langsam negativer und zwar um so schneller, je höher der positive Anfangswert war. Der niedrigste Wert in obiger Tabelle — + 0.020 Volt — nahm erst im Laufe mehrerer Tage um ca. 2 Millivolt zu, bei gleichzeitiger sichtbarer Veränderung der Oberfläche der Elektrode.

Aus der Tabelle geht mit Sicherheit der Einfluß der Stromstärke bei der Herstellung konstanter Kupferelektroden hervor. Die Farbe des Niederschlags geht von hellrot über dunkelrot nach dunkelbraun. Die mit der höchsten Stromdichte hergestellte Elektrode zeigt den Labendzinski'schen Wert um 1 Millivolt zu niedrig an.

Aus einer Arbeit von Foerster [16]) geht hervor, daß die aus kochender neutraler Kupfersulfatlösung verkupferten Elektroden einen hohen Gehalt an Cuprooxyd zeigen. Der Kupferoxydulgehalt läßt sich durch Säurezusatz zum Verkupferungsbade herabmindern bezw. ganz zum Verschwinden bringen. Merkwürdigerweise zeigte eine stark kupferoxydulhaltige Elektrode in 0.5 molarer Kupfersulfatlösung gegen die Normalelektrode den Wert + 21.2 Millivolt, während ein höherer Wert zu erwarten gewesen wäre.

Wird der Säurezusatz zum Verkupferungsbade gesteigert, so beteiligt sich das Wasserstoffion in erhöhtem Maße an der Entladung und es findet eine kathodische Polarisierung statt, die den Wert der Elektrode unedler macht. Auf diese Weise konnten Elektroden erhalten werden, die in 0.5 molarer Kupfersulfatlösung gegen die Normalelektrode den Wert von 11 Millivolt zeigten.

Verkupfert man aus Oettelscher Lösung:
200 ccm Wasser; 30 gr Kupfersulfat; 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und Alkohol,
so ergibt sich bei einer Stromstärke von 0.15 Ampère und wechselndem Zusatz von Alkohol folgende Tabelle:

[16]) Foerster, Z. f. anorg. Ch. 14, 106 (1897).

Zusatz an Alkohol	Wert in 0,5 mol. $CuSO_4$-Lösung gegen N.E.
10 ccm	+0,025 Volt
20 ccm	+0,0234 „
30 ccm	+0,0226 „
40 ccm	+0,0180 „

Die aus Oettel'scher Lösung verkupferten Elektroden hatten zwar eine sehr gleichmäßige Oberfläche, die sich jedoch innerhalb weniger Minuten an der Luft oder in der Lösung veränderte, wodurch die damit gemessenen Werte unsicher wurden.

Als geeigneter Weg zur Herstellung brauchbarer Elektroden wurde, da es nicht Gegenstand dieser Arbeit war, die anscheinend komplizierten Verhältnisse bei der Erlangung geeigneter Kupferelektroden aufzuklären, die von Labendzinski angegebene Methode mit einigen Abänderungen benutzt. Aus einer ca. einfach molaren Lösung von Kupfersulfat, die pro 100 ccm Flüssigkeit mit 10 ccm einer 2.8 normalen Schwefelsäure versetzt wurde, wurden mittels Platinanode vier Kupferelektroden (5 mm dicke Kupferstäbe) mit hoher Stromdichte (ca. 3.5 Ampère pro qdm) verkupfert. Die Dauer der Verkupferung betrug nur wenige Minuten. Die Elektroden wurden ca. eine Stunde kurzgeschlossen und sodann zur Messung benutzt. Sie zeigten mit ganz wenigen Ausnahmen in 0.5 molarer Kupfersulfatlösung gegen die Normalelektrode ein Potential im Intervall von + 0.0208 Volt bis 0.0213 Volt. Da es sich herausstellte, daß auch diese Elektroden, wenn auch langsam, ihr Potential änderten — wahrscheinlich infolge von Oxydation — wurde unter Wasserstoffatmosphäre gearbeitet, zu welchem Zwecke das in Figur 2 dargestellte Gefäß benutzt wurde. Es gelang denn auch, die Konstanz der Elektroden zu verbessern. Da der Wert von ca. 21 Millivolt in 0.5 molarer Kupfersulfatlösung gegen die Normalelektrode sowohl von den anfangs negativen, als auch von den anfänglich positiven Elektroden erreicht wird (bei den negativen in verhältnismäßig kurzer Zeit) so ist anzunehmen, daß das Gleichgewichtspotential von

$$Cu \mid \begin{matrix} CuSO_4 \\ 0{,}5 \text{ molar} \end{matrix} \text{ gegen N.E bei ca } 18^\circ \text{ C}$$

sehr nahe bei + 0,021 Volt liegt.

Als Elektroden bei den Messungen der Silbersalze wurden Feinsilberstäbe von ca. 2 mm Dicke verwendet. Die Versilberung geschah in einer mit Salpetersäure schwach angesäuerten Silbernitratlösung mit einem Platindraht als Anode. Nach gutem Abspülen mit der zu messenden Lösung waren die Elektroden für die direkte Messung vorbereitet. Das erwähnte Auswaschen mit Leitfähigkeitswasser ist deswegen von Bedeutung, weil sich gezeigt hatte, daß in dem ziemlich porösen Silberniederschlag erhebliche Säurereste aus dem Versilberungsbade enthalten waren, die ihrerseits Potentialverschiebungen bringen und nicht ohne weiteres entfernt werden können. Es sei noch erwähnt, daß die direkt zur Messung benutzten — nicht versilberten — Feinsilberstäbe nach Reinigung ihrer Oberfläche befriedigende Uebereinstimmung mit den galvanisch versilberten Elektroden zeigten.

IV. Die Messungsergebnisse.

a) Kupfersalze.

Mit den im vorigen Kapitel beschriebenen Kupferelektroden wurden nun die Messungen an den verschiedenen Kupfersalzen durchgeführt. Eine besondere Erwähnung verdient noch die Anwendung von Zwischenflüssigkeiten, auf die oben schon hingewiesen wurde.

Bei den Kupfersalzen wurde gesättigte Chlorkaliumlösung, die in einem mit Seesand gefüllten Gefäß enthalten war, verwendet. Vorbereitende Messungen hatten gezeigt, daß die Konstanz auch der besten Kupferelektroden nicht über ein Intervall von 0.2—0.4 Millivolt hinausgeht. Es wurde daher auf eine genaue Bestimmung der Flüssigkeits- und Diffusionspotentiale verzichtet und ihre praktische Eliminierung durch gesättigte Chlorkaliumlösung als ausreichend betrachtet. Das mit Seesand gefüllte Zwischenflüssigkeitsgefäß bietet den Vorteil des verhältnismäßig schnellen Ausgleichs des Diffusionspotentials. Möglicherweise ist die Eliminierug des Flüssigkeitspotentials bei den concentriertesten Lösungen nicht gelungen, worauf die später zu erörternden Werte hinweisen.

Die Messungen geschahen derart, daß eine Elektrode zunächst in 0.5 molarer Kupfersulfatlösung auf ihr Gleichgewichtspotential von ca. 21. Millivolt geprüft, alsdann in der zu messenden Lösung verwendet und nach der Messung wieder ihr Gleichgewichtspotential in 0.5 molarer Kupfersulfatlösung festgestellt wurde. Es muß erwähnt werden, daß der aus der Lösung herausragende Teil der Kupferelektrode mit einer festhaftenden Schicht reinen Paraffins überzogen war, um an der Berührungsstelle von Lösung und Luft auftretende Potentialdifferenzen zu

vermeiden. Da der Temperatureinfluß nur ein verhältnismäßig geringer ist, wurden die Messungen bei Zimmertemperatur — 18°—20° C. — ausgeführt.

Zu den folgenden Tabellen sei noch bemerkt: da es untunlich schien, aus mehreren Messungen mit verschiedenen Elektroden das arithmetische Mittel zu nehmen — da ja sämtliche Elektroden vorher auf ihr Gleichgewichtspotential in 0.5 molarer Kupfersulfatlösung geprüft wurden — wurden mittels der Nernst'schen Formel:

$$\varepsilon = \frac{R\,T.}{n\,F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

mehrere verschiedene Concentrationen auf runde Concentrationen umgerechnet und aus den so erhaltenen Werten das Mittel genommen.

Die stets in Bezug auf die Normalkalomelelektrode experimentell festgelegten Potentiale ε_c wurden auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet und zwar mit Hilfe der Beziehung:

$$\varepsilon_h = \varepsilon_c + 0{,}286 \text{ Volt}$$

In den folgenden Tabellen bedeuten die unter: a, b, c . . . . stehenden Werte, die direkt gemessenen; die unter: A, B, C . . . . aufgeführten Werte sind nach der Nernst'schen Formel auf runde Concentrationen umgerechnet und entsprechen den Werten unter: a, b, c . . . . Unter M sind die arithmetischen Mittelwerte angegeben. Alle Werte sind in Millivolt angegeben. In der Spalte ε_h sind die Werte auf die Normalwasserstoffelektrode = O bezogen.

Kupfersulfat $t = 20°$ C

Mol/ltr	a	b	c	M	ε_h^t
1,0	+ 30,1	+ 29,8	+ 30,1	+ 30,0	+ 0,316 Volt
0,5	20,8	21,0	20,9	20,9	0,3069 „
0,05	0,8	1,2	1,2	1,1	0,2871 „
0,005	— 20,6	— 21,3	— 21,3	— 21,1	0,2649

Kupfernitrat $t = 22°$C

Mol/ltr	a	Mol/ltr	b	Mol/ltr	A	B	M	ε_h
1,013	+ 64,2	0,998	+ 64,0	1,0	+ 63,9	+ 64,0	+ 64,0	+ 0,350 Volt
0,506	47,6	0,499	48,4	0,5	47,3	48,4	47,9	0,3339 „
0,0506	11,3	0,049...	9,6	0,05	11,9	9,6	10,3	0,2963 „
0,00506	—17,2	0,004....	—18,4	0,005	—17,5	—18,4	— 18,0	0,2680 „

Mol/ltr	c	ε_h
0,324	+ 39,5	+ 0,3255 Volt
0,0324	4,9	0,2909 „
0,0032	— 23,0	0,2630 „

Kupferbenzolsulfonat $t = 20$ C

Mol/ltr	a	Mol/ltr	b	Mol/ltr	c	Mol/ltr	A	B	C	M	ε_h
1,0	+ 55,0	1,025	+ 55,2	0,8444	+ 50,5	1,0	+ 55,0	+ 54,6	+ 54,8	+ 54,8	+ 0,3408 Volt
0,5	39,2	0,513	38,6	0,4222	36,2	0,5	39,2	38,0	40,5	39,2	0,3252 „
0,05	9,2	0,051..	9,6	0,042	6,4	0,05	9,2	9,0	10,7	9,6	0,2956 „
0,005	—18,2	0,005...	—16,9	0,004	—20,4	0,005	—18,2	— 17,5	—16,1	—17,3	,2687 „

Kupferbenzolsulfonat:

Mol/ltr	d	ε_h	Mol/ltr	e	ε_h
0,8444	+ 50,5	+ 0,3365 Volt	0,25	+ 28,0	+ 0,314 Volt
0,0844...	15,5	0,3015 „	0,025	1,0	0,287 „
0,0084...	— 12,5	0,2735 „			

Kupferperchlorat

t = 19° C

Mol/ltr	a	Mol/ltr	b	Mol/ltr	c	Mol/ltr	A	B	C	M	ε_h
1,0	+ 73,0	1,0	+ 74,5	1,032	+ 73,7	1,0	+ 73,0	+ 74,5	+ 72,9	+ 73,5	+ 0,3595 Volt
0,5	49,2	0,5	48,9	0,516	49,2	0,5	49,2	48,9	48,4	48,8	0,3348 „
0,05	11,2	0,05	9,6	0,051...	10,9	0,05	11,2	9,6	10,1	10,3	0,2963 „
0,005	— 17,2	0,005	— 16,2	0,005...	— 16,4	0,005	— 17,2	— 16,2	— 17,2	— 16,9	0,2691 „

Mol/ltr	d	ε_h	Mol/ltr	c	ε_h
0,763	+ 61,5	+ 0,3475 Volt	0,1332	+ 26,0	+ 0,312 Volt
0,0763	17,5	0,3035 „	0,013...	— 6,0	0,280 „
0,007...	— 12,0	0,274 „			

b) Silbersalze.

Neumann [17]) hat die Kette: $Ag / \underset{1,0}{AgNO_3}$ / indiff. Lösung / Norm Elektr. bei Zimmertemperatur gemessen und für sie den Wert + 0.496 Volt gefunden. Weitere Messungen von ε Ag - Ag NO_3 liegen von Schäfer und Abegg [18]), von Brislee [19]), von Jaques [20]) und neuerdings von A. Brester [21]) vor. Letzterer hat auch εAg-$AgClO_3$ in verdünnteren Lösungen gemessen. Die befriedigende Uebereinstimmung der obigen Untersuchungen untereinander erklärt sich aus der leichten Einstellung der Silberelektroden überhaupt, die wesentlich schneller erfolgt als die der Kupferelektroden.

Der edlere Metallcharakter des Silbers bedingt von vornherein eine weit geringere Abhängigkeit von äußeren Einflüssen wie Oxydation usw., als dies beim Kupfer der Fall ist. Die vorliegenden Messungen boten denn auch bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit keine besonderen Schwierigkeiten. Gute Uebereinstimmung zeigten die vorliegenden Messungen mit denen von A. Brester.

Die Silberelektroden, die aus 2 mm dicken Drähten aus Feinsilber bestanden, das von Roeßler-Frankfurt bezogen war, wurden durch Gummikorke in die Meßgefäße eingeführt. Der aus der Lösung herausragende Teil der Elektrode war mit einer Schicht reinen Paraffins bedeckt. Zum schnellen Ausgleich des Diffusionspotentials wurde ein mit Seesand und gesättigter Ammoniumnitratlösung gefülltes Zwischenflüssigkeitsgefäß benutzt. Die Einstellung geschah bei den concentrierteren Lösungen innerhalb 10 bis 20 Minuten. Bei den verdünnten Lösungen dauerte die Einstellung ca. 30 bis 40 Minuten. Gemessen wurde der Kettentypus: $Ag \,/\, Ag\,X \,/\, \underset{\text{gesättigt}}{NH_4NO_3} \,/\, \underset{1,0}{KCl} \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, Hg$ bei durchweg 23° C.

Für die folgenden Tabellen gilt dasselbe wie bei den Tabellen der Kupfersalze. Ueber die Bedeutung der Bezeichnungen möge man sich an der betreffenden Stelle orientieren (S. 18).

[17]) Neumann, Z. f. phys. Ch. 14, 193—220 (1894).
[18]) Schäfer und Abegg, Z. f. anorg. Ch. 45, 293—323 (1905).
[19]) Brislee, Trans. Faraday. Soc. 4, 159—65 (1909).
[20]) Jaques, Trans. Faraday. Soc. 5. Nov. (1909).
[21]) A. Brester, Rec. d. Trav. 6, 328—41 (1927).

Silberperchlorat t = 23° C

Mol / ltr	a	Mol / ltr	b	Mol / ltr	c	Mol / ltr	A	B	C	M	ε_h
1,1546	+ 505,5	1,021	+ 503,5	0,9264	+ 501,0	1,0	+ 501,9	+ 503,0	+ 502,9	+ 502,6	+ 0,7886 Volt
0,1155	454,0	0,102...	451,5	0,092...	448,3	0,1	450,4	451,0	450,2	450,5	0,7365 „
0,0115...	399,1	0,010...	397,0	0,009...	394,0	0,01	395,5	396,5	395,9	395,9	0,6819 „
0,0011...	340,6	0,001...	336,4	0,0009...	335,0	0,001	337,0	335,9	336,9	336,6	0,6226 „

Mol/ltr	d	ε_h
,316	+ 477,5	+ 0,7635 Volt
,031...	424,5	0,7105 „
,0031..	365,0	0,6510 „

Silbernitrat t = 23° C

Mol /ltr	a	Mol / ltr	b	Mol / ltr	A	B	M	ε_h
1,023	+495,3	0,998	+ 494,0	1,0	+ 494,7	+493,9	+ 494,3	+ 0,7803 Volt
0,102...	449,3	0,099...	448,5	0,1	448,7	448,4	448,6	7346 „
0,0102...	395,0	0,009...	395,0	0,01	394,4	394.9	394,7	,6807 „
0,001....	338,2	0,0009...	337,2	0,001	337,6	337,1	337,4	,6234 „

Mol / ltr	c	ε_h
0,447	+ 479,0	+ 0,765 Volt
0,044 .	430,0	0,716 „
0,004...	375,5	0,6615 „

V. Leitfähigkeitsmessungen an Kupfer- und Silbersalzen.

Leitfähigkeitsmessungen wurden an den Lösungen von: Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferperchlorat, Kupferbenzolsulfonat, Silbernitrat und Silberperchlorat ausgeführt.

Als Präparate kamen die oben beschriebenen zur Verwendung. Die Herstellung der Lösungen ist bereits oben beschrieben worden. Die Concentrationsbestimmung wurde bei den Kupfersalzen durch Elektroanalysen, bei den Silbersalzen durch gravimetrische Bestimmung des Silbers als Chlorsilber durchgeführt. Die Concentration der verdünnteren Lösungen, die durch Verdünnen einer Ausgangslösung erhalten wurde, wurde jeweils durch Analyse nachgeprüft. Durch das Verdünnen einer Ausgangslösung können leicht Fehler bis zu 2 % und mehr entstehen, die sich wegen der direkten Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Concentration in den Resultaten sehr stark bemerkbar machen. Zur Feststellung des Verdünnungsfehlers mußten die Lösungen bei einer Verdünnung um eine Zehnerpotenz erneut analysiert werden. Zum Verdünnen wurde Leitfähigkeitswasser von der spezifischen Leitfähigkeit:

$\varkappa_{18}$ = ca. $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ bis $2{,}0 \cdot 10^{-6}$.) benutzt.

Die Messungen geschahen nach der Methode von Kohlrausch mit Walzenbrücke, Induktorium, Rheostat und Bell'schem Telephon. Für die Lösungen von 1.0 molar bis 0.01 molar wurde eine Tauchelektrode benutzt, bei der die beiden Platinelektroden auf einem mit doppelter Kapillare versehenen Glasrohre in einem Abstande von ca. 4 cm befestigt waren. Die Zuleitung geschah durch Kupferdrähte, die mit den eingeschmolzenen Platindrähten durch Quecksilber in Kontakt gebracht wurden. Der Elektrodenträger war zum Schutze vor äußeren Einflüssen wie Stoß usw. in ein am unteren Ende offenes Glasrohr eingeschmolzen. Am oberen Ende befand sich eine kleine Oeffnung, um bei Einführung in das die Lösung aufnehmende Gefäß — ein Jenaer Reagenzglas von ca. 25 cm Länge und einem Durchmesser von ca. 3 cm — die Luftverdrängung zu ermöglichen. Die beiden Elektroden waren vor Beginn der Messungen in Kurlbaum'scher Lösung platiniert worden. Für die verdünnteren Lösungen geschah die Messung in einem Cantor-Gefäß. Die Bestimmung der Widerstandskapazität geschah bei der Tauchelektrode durch Eichmessungen mit 1.0 und 0.1 normaler Chlorkaliumlösung (Kahlbaum, puriss.), bei dem Cantor-Gefäß durch solche mit 0.1 normaler Chlorkaliumlösung. Zur Constanthaltung der Temperatur im Wasserthermostaten diente ein Gasregulator in der von Foote angegebenen Form. Die Temperaturen wurden mittels eines von der Technischen Reichsanstalt geeichten Thermo-

meters gemessen. Die Zuleitungen zum Meßgefäß bestanden aus 1.5 mm dicken Kupferdrähten, deren Widerstand bei der Messung der concentrierteren Lösungen berücksichtigt wurde.

Von Kohlrausch und seinen Mitarbeitern [22]) sind sehr genaue Messungen der Leitfähigkeit von Elektrolyten vorgenommen worden. Zur Prüfung der Meßmethode wurden zunächst einige Lösungen gemessen, für die Kohlrausch genaue Werte angibt. Es zeigte sich sehr gute Uebereinstimmung mit den Kohlrausch'schen Werten.

[22]) Friedr. Kohlrausch, Ges. Abhandlungen, Band II (1911).

Äquivalentleitvermögen bei der Temperatur t°C

m (g-Äqu. pro Liter)	t° C	Λ
Kupfersulfat.		
2.0	25° C	23.27
1.0	„	29.60
0.2	„	43.24
0.02	„	72.39
Kupferbenzolsulfonat.		
1.6731	25° C	25.97
0.167312	„	58.02
0.0167	„	74.66
1.245	25° C	31.41
0.5	„	45.4
0.2	„	55.7
0.1	„	61.49
0.05	„	67.0
0.02	„	72.85
0.002	„	82.4
Kupfernitrat.		
2.0764	25° C	51.35
0.20764	„	86.95
0.0207 ..	„	106.96
0.00207 ..	„	119.09
2.0	25° C	52.08
1.0	„	66.15
0.2	„	87.03
0.1	„	93.50
0.02	„	107.39
Kupferperchlorat.		
2.116	18° C	48.70
0.5232	„	68.84
0.2116	„	75.88
0.02116	„	89.67
0.002116	„	99.59
1.8972	18° C	49.83
0.18972	„	75.68
0.1994	18° C	75.45
0.01994	„	89.66
0.000999	„	99.40
2.116	25° C	56.13
0.5232	„	79.40
0.2116	„	88.00
0.02116	„	104.25
0.0021	„	115.88

m (g- Äqu. pro Liter)	t°C	Λ
2.002	25° C	57.99
0.2002	„	88.60
0.02002	„	105.75
2.0	25° C	57.83
1.0	„	70.90
0.2	„	88.49
0.1	„	93.92
0.02	„	105.68
1.8972	25° C	57.97
0.18972	„	87.71
Silbernitrat.		
1.0	25° C	78.1
0.5	„	91.5
0.1	„	109.5
0.05	„	115.98
0.01	„	125.15
Silberperchlorat.		
1.7776	18° C	68.73
0.17776	„	91.30
0.0177...	„	103.27
1.074	18° C	77.04
0.1074	„	95.23
0.01074	„	104.87
0.7942	18° C	79.78
0.07942	„	96.41
0.0079 ..	„	105.80
0.0007918	„	110.29
0.099273	18° C	95.12
0.01582	18° C	103.61
1.074	25° C	88.34
0.1074	„	110.36
0.01074	„	121.48
0.7942	25° C	91.65
0.07942	„	111.29
0.0079 ...	„	122.38
0.0007918	„	127.99
0.099273	25° C	109.88
0.017776	„	119.41
0.01582	„	119.87

Im nächsten Kapitel wird auf die Auswertung der Messungsergebnisse näher eingegangen. Die graphische Darstellung erfolgt ebenfalls im nächsten Kapitel.

Tabellen Seite 19 und 20

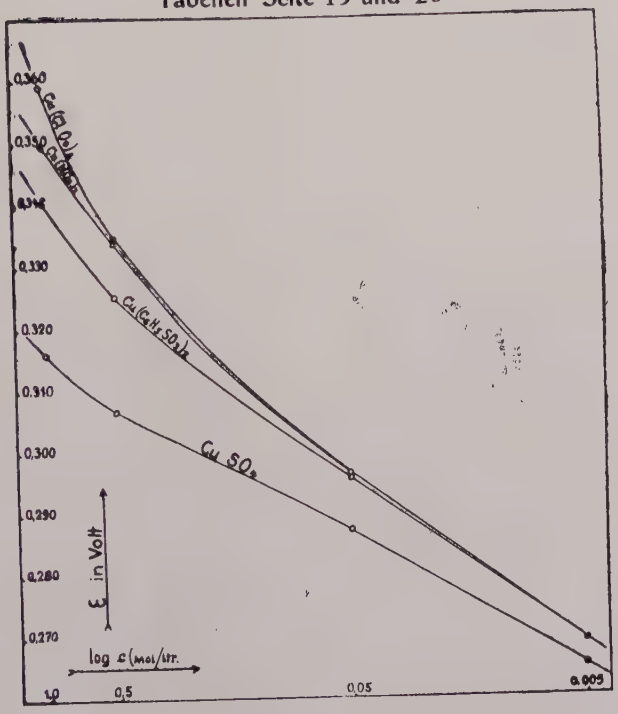

Fig. 3

Discussion der Resultate.

a) Elektromotorische Kräfte.

Um zunächst eine Uebersicht über die Messungsresultate der Kupfersalze zu geben, ist die in Figur 3 dargestellte graphische Darstellung gewählt, in der die ε_h -Werte als Ordinate und die Logarithmen der Concentration (Mole pro Liter) als Abszisse aufgetragen sind. Die graphische Darstellung und ebenso die auf Seite 19 und 20 gebrachten Tabellen zeigen deutlich, daß die Potentiale $Cu\,|\,Cu(ClO_4)_2$ in den concentrierten Lösungen größer sind als die Potentiale $Cu\,|\,Cu(NO_3)_2$ Die beiden Kurven für $Cu(ClO_4)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ schmiegen sich unterhalb der Concentration 0.05 molar so eng aneinander, daß die Differenzen scheinbar verschwinden. Auch die Kurve des Kupferbenzolsulfonats wird unterhalb der Concentration von 0.005 molar mit den beiden Kurven des Kupfernitrats und Kupferperchlorats scheinbar identisch. Nach der älteren Dissoziationstheorie würde man diese Tatsache durch die Angleichung der Dissoziationsgrade α der verschiedenen Salze an den Wert 1 erklären; ebenso würden die immerhin beträchtlichen Unterschiede der Potentiale in den concentrierteren Lösungen durch den verschiedenen Dissoziationsgrad zu erklären sein. Demnach wäre also Kupferperchlorat in den concentrierteren Lösungen stärker dissoziert, als das Kupfernitrat. Analoge Verhältnisse finden wir bei den Messungen der Leitfähigkeiten.

Im Sinne der neueren Theorie [23]), die eine völlige Dissoziation der Elektrolyte auch in den conzentrierteren Lösungen voraussetzt, sind an Stelle der Concentrationen c die Aktivitäten $f_a \cdot c$ zu setzen. Die Aktivitätscoeffizienten f_a sind mit der Koncentration variabel und werden in unendlich verdünnten Lösungen gleich eins.

Die f_a - Werte sind nun mit Hilfe geeigneter Concentrationsketten zu ermitteln. Nach der alten Auffassung ist das Potential einer Elektrode Me/Me^n von der Jonenkonzentration c' (die mit Hilfe osmotischer Methoden oder der Leitfähigkeiten berechnet ist):

(1) $$\varepsilon' = \varepsilon_o' + \frac{0{,}000198}{n}\, T. \log c',$$

wo ε_o' das sogenannte elektrolytische Potential d. h. das Potential in einer Lösung von der Jonenkonzentration = 1 bedeutet. Nach der neuen Auffassung ist:

(2) $$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{0{,}000198}{n}\, T. \log c \cdot f_a$$

wo c die Salzconcentration unter der Annahme völliger Dissociation und f_a der Aktivitätsfaktor bedeutet.

Zunächst wurden aus den gemessenen ε Werten die ε_o Werte

[23]) vergl. Debye und Hückel, Phys. Zeitschr. (1923) 9. 185 und Hückel. Phys. Zeitschr. (1925) 2. 93.

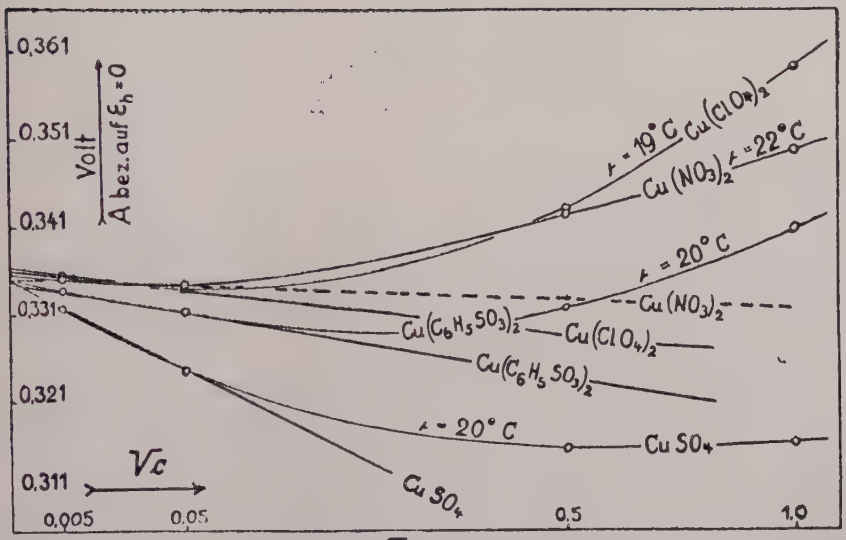
0,361
0,351
0,341
0,331
0,321
0,311
Volt
A bez. auf $\varepsilon_h = 0$
Vc
0,005
0,05
0,5
1,0
t = 19° C
Cu(ClO*)₂
Cu(NO₃)₂
t = 22° C
t = 20° C
Cu(NO₃)₂
Cu(C₆H₅SO₃)₂
Cu(ClO₄)₂
Cu(C₆H₅SO₃)₂
t = 20° C
Cu SO₄
Cu SO₄

Fig. 4

durch graphische Extrapolation ermittelt [24]). Aus Gleichung 2 folgt:

$$\varepsilon - \frac{0{,}000198}{n} T \cdot \log c = \varepsilon_o + \frac{0{,}000198}{n} T \cdot \log f_a ;$$

Trägt man die Werte:

$$\varepsilon - \frac{0{,}000198}{n} T \cdot \log c = A$$

in Abhängigkeit von der Bruttoconcentration c oder einer Funktion derselben auf, so wird für beliebig kleine c-Werte:

$$\lim_{c \to o} \left(\varepsilon - \frac{0{,}000198}{n} T \cdot \log c\right) = \varepsilon_o ,$$

da f_a sich der Grenze 1 nähert, der log f_a also gegen Null strebt.

In der folgenden graphischen Darstellung ist A in Abhängigkeit von $\sqrt{c}$ dargestellt (Figur 4).

Durch die Extrapolations-Methode ergeben sich folgende ε_o Werte für das Potential: $Cu / Cu^{\cdot\cdot}$:

ε_o für	$Cu\,SO_4$:	0,3348 Volt
	$Cu\,(C_6H_5SO_3)_2$:	0,3348 „
	$Cu\,(NO_3)_2$:	0,3356 „
	$Cu\,(ClO_4)_2$:	0,3360 „

Als Mittelwert findet man somit für $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$:

$$\varepsilon_o = 0{,}3355 \text{ Volt (bez. auf } \varepsilon_h = O).$$

Der bisher angenommene Wert des Potentials $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ für die Jonenkonzentration 1 ist: 0.34 Volt. Der aus der Perchlorat-Kette ermittelte Wert ist merklich höher als der aus dem Nitrat abgeleitete.

Mit Hilfe des nunmehr ermittelten ε_o Potentials wurden die Aktivitätscoefficienten bei vier verschiedenen Concentrationen berechnet. Aus Gleichung 2 (Seite 28) ergibt sich:

(3)
$$\log f_a = \frac{n(\varepsilon - \varepsilon_o)}{0{,}000198 \cdot T} - \log c ;$$

es folgen die berechneten Aktivitätscoefficienten.

Mol/ltr	$Cu\,SO_4$-20°C	$Cu(C_6H_5SO_3)_2$-20°C	$Cu\,(NO_3)_2$-22°C	$Cu\,(ClO_4)_2$-19° C
1,0	0,2249	1,6100	3,1120	6,5000
0,5	0,2178	0,9310	1,7503	1,8174
0,05	0,4486	0,8877	0,9026	0,8460
0,005	0,7881	0,9921	0,9690	0,9686

Den hohen ε Werten in den concentrierten Lösungen des Nitrats und besonders des Perchlorats entsprechen somit abnorm hohe Werte der Aktivitätskoefficienten, die bei den genannten Salzen in 1.0 molarer Lösung beträchtlich über 1.0 liegen.

Von einer weiteren Diskussion der f_a -Werte möge vorläufig abgesehen werden. Ob die über eins liegenden Werte in concentrierten Lösungen reell sind, muß noch eine weitere Untersuchung lehren. Eine für die concentrierten Lösungen in

[24]) vergl. Brester, Rec. d. Trav. 6, 328—41 (1927),

Frage kommende Fehlerquelle ist, wie schon angedeutet wurde, das Berührungspotential zwischen den Lösungen, dessen Eliminierung möglicherweise nicht gelungen ist. Wahrscheinlich hängen die großen f_a -Werte auch mit der veränderten Hydratation in concentrierten Lösungen zusammen.

Auch auf den Vergleich mit den nach Debye und Hückel [25]) berechneten f_a -Werten soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da die zur exakten Berechnung nötigen Daten u. a. die Jonenradien nicht vorliegen.

Bei den Silbersalzen finden sich ähnliche Verhältnisse wie bei den entsprechenden Kupfersalzen. Die Kurve des Silberperchlorats zeigt erst in größeren Konzentrationen deutliche Abweichungen von der Kurve des Silbernitrats. Unterhalb der Concentration von 0.001 molar scheinen die Differenzen verschwindend klein zu werden. Der steile Anstieg des Potentials, wie er bei den entsprechenden Kupfersalzen in den concentrierteren Lösungen beobachtet wurde, tritt bei den Silbersalzen bei der Concentration von 1.0 molar noch nicht sehr deutlich in Erscheinung.

Aus den Tabellen ergibt sich, analog wie bei den Kupfersalzen, im Sinne der älteren Auffassung für das Silberperchlorat in den concentrierteren Lösungen ein größerer Dissociationsgrad als für das Silbernitrat. Dem größeren Dissociationsgrade würde nach der neuen Theorie ein größerer f_a -Wert entsprechen.

Ganz analog wie für die Kupfersalze wurden für die beiden Silbersalze zunächst die ε_o -Werte graphisch extrapoliert — wie es übrigens auch schon von Brester [26]) geschehen ist. Es ergaben sich folgende Werte:

ε_o für $AgNO_3$: 0,7998 Volt ;
$AgClO_4$: 0,8005 „.

Mit Hilfe der ε_o -Werte wurden die Aktivitätscoefficienten für 4 verschiedene Concentrationen berechnet.

Mol/ltr	$AgNO_3$-23°C	$AgClO_4$-23°C
1,0	0,4522	0,6440
0,1	0,7507	0,8314
0 01	0,9029	0,9729
0,001	0,9502	—

Brester [26]) hat die f_a -Werte auch unter Benutzung der Jonenradien nach den Formeln von Debye und Hückel berechnet. Gegenüber den f_a -Werten der Kupfersalze zeigen die f_a -Werte der Silbersalze ein normaleres Verhalten in den concentrierten Lösungen. Eine weitere Untersuchung muß lehren, ob hier die

[25]) vergleiche Fußnote auf Seite 28
[26]) Brester, Rec. d. Trav. 6, 328—41 (1927).

abnormen Verhältnisse, wie wir sie bei den Kupfersalzen schon in 1.0 molarer Lösung vorfanden, in die Gebiete höherer Concentration verschoben sind.

b) Leitfähigkeitsmessungen.

Die Werte des äquivalenten Leitvermögens Λ, die in den Tabellen Seite 25 und 26 zusammengestellt sind, wurden graphisch dargestellt und zwar die Aequivalentleitfähigkeit Λ in Abhängigkeit von $\sqrt{c}$, wobei c die Anzahl g.-Aequivalente pro Liter bedeutet. Bei den so erhaltenen Kurven (Fig. 5 und Fig. 6) überrascht zunächst folgendes: sowohl bei den Silber- als auch bei den Kupfersalzen verlaufen die Kurven der Perchlorate in concentrierteren Lösungen oberhalb der für die Nitrate erhaltenen Kurven, während die Jonenbeweglichkeit des ClO_4'-Jons kleiner ist als die des NO_3'-Jons. Von Walden und Ulich [27]) wurden für die Jonenbeweglichkeiten gefunden:

l_{18} für ClO_4' $= 58.35$;
l_{18} für NO_3' $= 62.05$.

Nach Lorenz [28]) sind die entsprechenden Werte bei 25° C.

l_{25} für ClO_4' $= 67.0$;
l_{25} für NO_3' $= 70.8$.

Die Jonenbeweglichkeit des $Ag^{\cdot}$-Jons ist nach Kohlrausch [29]):
$l_{18} = 54.3$, ihr Temperaturkoefficient 0.0229 [30]), woraus sich berechnet:
$l_{25} = 63.0$.

Für die äquivalente Jonenbeweglichkeit des Cupriions gibt Kohlrausch an:
l_{18} ($^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot}$) $= 46.0$ [31]). Berechnet man mit Hilfe der von Kohlrausch angegebenen Temperaturkoeffizienten:

$$\alpha = 0{,}024 \text{ und } \beta = 0{,}000107$$ [32])

nach der Formel:

$$l_t = l_{18}[1 + \alpha(t - 18^0) + \beta(t\text{-}18^0)^2]$$

den Wert für l_{25} so ergibt sich:
l_{25} für $^1/_2$ $Cu^{\cdot\cdot} = 54.0$.

Da die Summe aus der Jonenbeweglichkeit des Kations und der des Anions gleich ist dem Aequivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung Λ_∞, so ergibt sich folgende Tabelle für Λ_∞, die aus den oben angegebenen Werten berechnet ist:

[27]) Walden und Ulich, Z. f. phys. Ch. 106, 49—92; 107.
[28]) citiert bei Walden und Ulich, siehe Fußnote 1 Seite 51;
[29]) Kohlrausch, gesam. Abhandlungen; Bd. II (1911) Seite 1141.
[30]) Siehe Fußnote 29: Seite 970;
[31]) Siehe Fußnote 29: Seite 1143;
[32]) Siehe Fußnote 29: Seite 964;

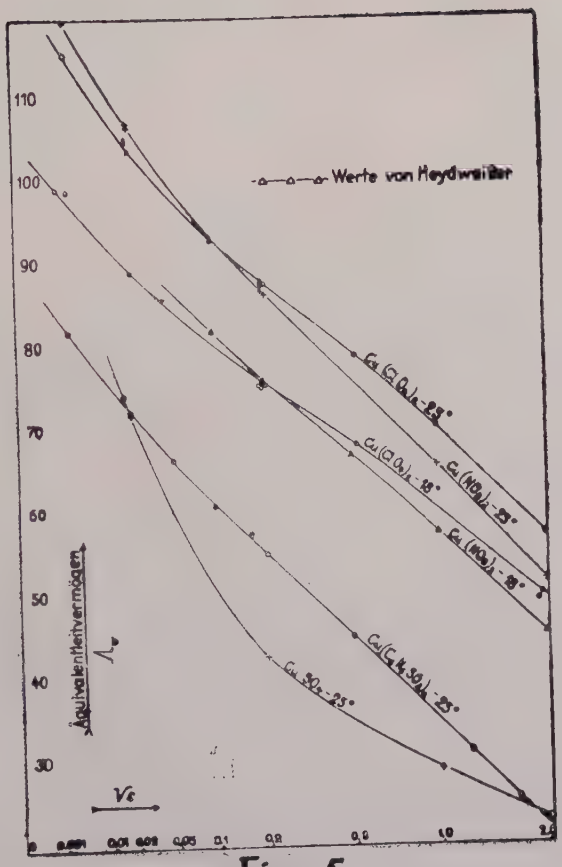
110
100
90
80
70
60
50
40
30
Äquivalentleitvermögen
Λ_v
$\sqrt{v}$
Werte von Heydweiller
$Cu(C_2H_3O_2)_2$ - 25°
$Cu(NO_3)_2$ - 25°
$Cu(C_2H_3O_2)_2$ - 18°
$Cu(NO_3)_2$ - 18°
$Cu(C_4H_4SO_4)_2$ - 25°
$CuSO_4$ - 25°

Fig. 5

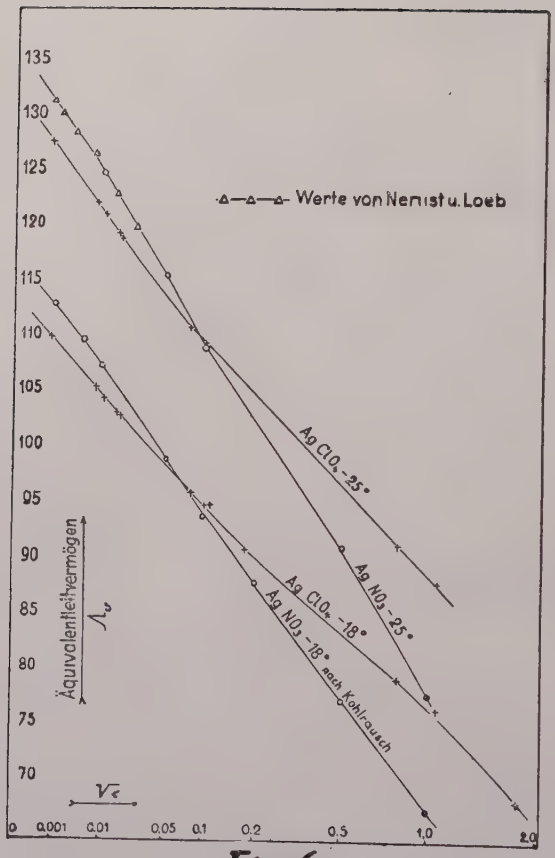
135
130
125
120
115
110
105
100
95
90
85
80
75
70
Äquivalentleitvermögen
Λ_v
$\sqrt{c}$
0
0.001
0.01
0.05
0.1
0.2
0.5
1.0
2.0
Werte von Nernst u. Loeb
Ag ClO₄ -25°
Ag NO₃ -25°
Ag ClO₄ -18°
Ag NO₃ -18° nach Kohlrausch

Fig. 6

	Λ_∞ bei 18°	Λ_∞ bei 25°
$AgNO_3$	116,35	133,8
$AgClO_4$	112,65	130,0
$Cu(NO_3)_2$	108,05	124,8
$Cu(ClO_4)_2$	104,35	121,0

Trägt man für die verdünnten Lösungen die Aequivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Volumconcentration auf, so resultieren für sämtliche untersuchten Lösungen annähernd gerade Linien, (Fig. 7) und man findet durch gradlinige Extrapolation für die Concentration Null folgende Werte für Λ_∞:

	Λ_∞ bei 18°	Λ_∞ bei 25°
$AgNO_3$	115,7 (Kohlrausch)	133,75 Nernst u. Loeb[33]
$AgClO_4$	112,3	130,25
$Cu(NO_3)_2$	—	124,75
$Cu(ClO_4)_2$	104,25	121,0
$Cu(C_6H_5SO_3)_2$	—	86,5

Diese Werte zeigen mit den berechneten (siehe oben) genügende Uebereinstimmung.

Der abnorme Verlauf der Leitfähigkeitskurven für die Nitrate und Perchlorate in concentrierten Lösungen würde man im Sinne der alten Dissociationstheorie durch die Annahme deuten, daß unter diesen Umständen die Perchlorate stärker dissociiert sind als die Nitrate. In der folgenden Tabelle sind die Quotienten $\Lambda_v / \Lambda_\infty = \alpha$ für die Salze zusammengestellt; es interessieren uns hier besonders die Salze der einwertigen Salpeter- und Perchlorsäure.

[33]) Nernst und Loeb, Z. f. phys. Ch. 2, 948 (1888).

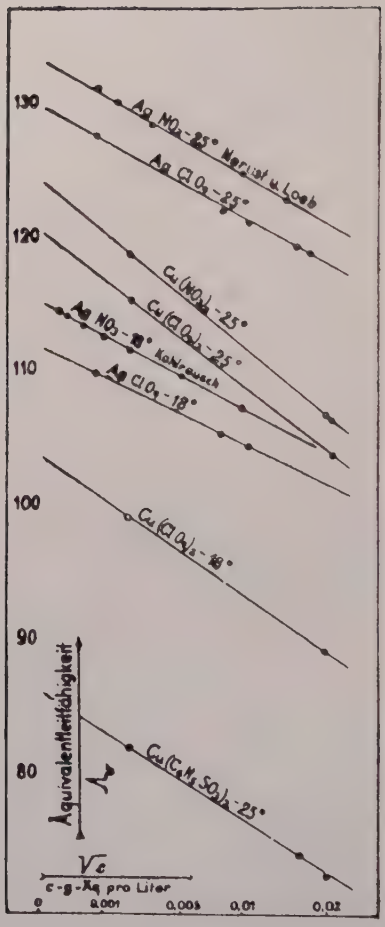
130
120
110
100
90
80
Äquivalentleitfähigkeit
Λ_v
$\sqrt{c}$
c-g-Äq pro Liter
0
0.001
0.005
0.01
0.02
Ag NO3 - 25° Noyes u. Loeb
Ag Cl O4 - 25°
Cu (NO3)2 - 25°
Cu (Cl O4)2 - 25°
Ag NO3 - 18° Kohlrausch
Ag Cl O4 - 18°
Cu (Cl O4)2 - 18°
Cu (C2 H5 SO3)2 - 25°

Fig 7

$AgNO_3$ — 18°		$AgNO_3$—25°		$AgClO_4$— 18°		$AgClO_4$—25°	
g-Äqu./ltr	α	g-Äqu./ltr	α	g-Äqu./ltr	α	g-Äqu./ltr	α
1,0	0,5852	1,0	0,5835	1,074	0,6848	1,074	0,6783
0,5	6715	0,5	6836	0,794	7092	0,794	7036
0.1	8140	0,1	8181	0,107	8465	0,107	8473
0,05	8589	0,05	8665	0,079..	8570	0,079...	8544
0,01	9305	0.01	9350	0,0107...	9322	0,0107 ..	9327

$CuSO_4$ — 25°		$Cu(C_6H_5SO_3)_2$—25°		$Cu(NO_3)_2$—25°		$Cu(ClO_4)_2$—25°	
g-Äqu./ltr	α	g-Äqu./ltr	α	g-Äqu./ltr	α	g-Äqu./ltr	α
1,0	0,2228	1,245	0,3621	1,0	0,5301	1,0	0,5855
0,2	3255	0,5	5234	0,2	6974	0,2	7307
—	—	0,1	7088	0,1	7492	—	—
0,02	5449	0,0167	8606	0,02	8605	0,1	7756
—	—	0,002	9499	0,002	9543	0,02	8727

Eigenartig ist der in concentrierten Lösungen verhältnismäßig kleine scheinbare Dissociationsgrad des Kupferbenzolsulfonats. Es liegt nahe, diese Abweichung durch den Einfluß des Jonendurchmessers zu erklären; der Jonendurchmesser wird sicherlich beim $(C_6 H_5 SO_3)'$ — Jon bedeutend größer sein, als bei den einwertigen Anionen der anderen untersuchten Salze.

Im Sinne der neueren Dissociationstheorie stellt der Quotient $\Lambda_v / \Lambda_\infty = \alpha$ keinen Ausdruck für den Dissociationsgrad dar, — der Elektrolyt wird ja bei allen Concentrationen als völlig dissociiert angesehen — sondern er hat die Bedeutung eines Leitfähigkeitsfaktors:

$f_\mu = \Lambda_v / \Lambda_\infty$; in äußerst verdünnten Lösungen ist $f_\mu = 1$; die scheinbar unvollständige Dissociation der starken Elektrolyte wird durch die elektrostatischen Wirkungen zwischen den vorhandenen Jonen vorgetäuscht. Ferner ist zu beachten, daß die Jonenbeweglichkeiten des Anions l'_A und des Kations l'_K nicht mehr unabhängig von der Verdünnung angenommen werden können, sondern daß der Einfluß der elektrostatischen Felder auf die Jonenbeweglichkeit in concentrierten Lösungen stärker hervortritt.

Ebenso wie die f_a Werte lassen sich auch die f_μ Werte nach der Theorie von Debye und Hückel [34]) berechnen, die Leitfähigkeitscoefficienten aus bestimmten Wertigkeitsfunktionen des Kations und Anions, die noch von den Jonenbeweglichkeiten abhängen, sowie aus den mittleren Jonendurchmessern.

Es scheint wichtig, auf die Uebereinstimmung in den Ergebnissen der elektromotorischen und der Leitfähigkeitsmessungen hinzuweisen: sowohl die ε als auch die f_μ-Werte sind für die concentrierten Lösungen der Perchlorate größer als die der Nitrate und diese Tatsache steht wieder mit den optischen — eingangs erörterten — Messungen im Einklang, nämlich, daß bei den Perchloraten die Abweichungen vom Beer'schen Gesetz geringer sind als bei den Nitraten.

Damit ist eine Beziehung zwischen scheinbar völlig zusammenhanglosen Tatsachen festgestellt.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß auch die Lichtabsorption von Salzen von den elektrostatischen Wirkungen der Jonen beeinflußt wird, die besonders in concentrierten Lösungen hervortreten; diese Wirkungen wären dann bei ClO_4' — Jonen geringer als z. B. bei den NO_3' — Jonen. Man wäre mit dieser Annahme der Notwendigkeit überhoben, in den Lösungen der Nitrate die Existenz von Komplexen — wie eingangs auseinandergesetzt — anzunehmen, deren exakter experimenteller Nachweis bisher nicht erbracht ist.

[34]) vergl. Fußnote 23.

D. Anhang

Gefrierpunktsmessungen.

Zum Zwecke vorläufiger ungefährer Orientierung wurden noch Gefrierpunktsmessungen an den Salzen: Kupfersulfat, Kupferbenzolsulfonat, Kupfernitrat und Kupferperchlorat vorgenommen.

Die Messung der Gefrierpunktsdepressionen geschah in einem eigens zu diesem Zwecke gebauten Apparat. Das eigentliche Gefriergefäß — ein Jenaer Reagenzglas — befand sich in einem Glaszylinder, in dem es durch Korkscheiben in seiner Lage gehalten wurde. Der Glaszylinder tauchte in eine Kältemischung (Kochsalz-Eis), die wiederum in einem Kupferkessel stand, der eine zweite Kältemischung enthielt. Es geschah dies, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst zu verringern. Als Rührer wurde ein Glasstab mit eingeschmolzenem Platinring benutzt. Die Rührung, sowohl der eigentlichen Gefrierlösung, als auch der Kältemischung geschah durch einen Elektromotor. Für die Messung der Gefrierpunkte diente ein „Beckmannthermometer" mit constanter Skala (—7° bis + 1° Cls).

Da die Gefrierpunktsmessungen nur orientierenden Charakter haben, sei hier nicht weiter auf Einzelheiten der Apparatur eingegangen. Es sei hier auf die Untersuchungen von Jahn [35]) hingewiesen, der eine genaue Beschreibung der Apparatur und der Meßmethode gibt.

Ueber die Präparate und Herstellung der Lösungen ist bereits früher (Seite 7 bis 9) alles Notwendige gesagt worden.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte sind als Molekulardepressionen E berechnet, d. h. beobachtete Depression dividiert durch die Molarität der betreffenden Lösung.

$CuSO_4$		$Cu(C_6H_5SO_3)_2$		$Cu(NO_3)_2$		$Cu(ClO_4)_2$	
Mol/ltr	E	Mol/ltr	E	Mol/ltr	E	Mol/ltr	E
1,0	1,695°	0,6225	6,36°	1,006	5,83°	1,0	8,05°
0,5	1,71°	—	—	0,5088	5,12°	0,5	6,20°
0,2	1,97°	0,2	5 21°	0,2025	4,86°	0,2	5,02°
0,1	2,19°	0,1	5,03°	0,10125	4,94°	0,1	5,14°
0,05	2,40°	0,05	4,94°	0,0505	5,09°	0,05	5,16°
0,02	2,70°	0,02	5,19°	0,02	5,55°	0,02	5,43°

Es soll auf diese Werte hier nicht weiter eingegangen werden, da das Versuchsmaterial noch nicht zahlreich genug ist. Immerhin zeigt ein oberflächlicher Blick auf die letzte Tabelle, daß die Abweichungen in derselben Richtung liegen, wie sie durch die Messungen der elektromotorischen Kräfte und der Leitfähigkeit festgestellt wurden.

[35]) Jahn, Z. f. phys. Ch. 50, 129 (1904).

E. Zusammenfassung.

1. Es wurde das Gleichgewichtspotential von Cu/Cu SO_4 0.5 molar zu 0.307 Volt ($\varepsilon_h = 0$) bestimmt.
2. An den Salzlösungen von Kupfersulfat, Kupferbenzolsulfonat, Kupfernitrat, Kupferperchlorat, Silbernitrat und Silberperchlorat wurden genaue Messungen des Potentials Me/MeX vorgenommen.
3. Das elektrolytische Potential ε_o von $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ wurde durch graphische Extrapolation zu:
$$\varepsilon_o = 0{,}3355 \text{ Volt } (\varepsilon_h = 0)$$
bestimmt; das von $Ag/Ag^{\cdot}$ zu:
$$\varepsilon_o \text{ (Mittelwert)} = 0{,}8002 \text{ Volt } (\varepsilon_h = 0)$$
4. Genaue Leitfähigkeitsmessungen an den oben genannten Salzlösungen ergaben die Tatsache, daß in concentrierten Lösungen ebenfalls (0.1 äquiv.) die Perchlorate besser leiten als die Nitrate; in verdünnten Lösungen kehrt sich das Verhältnis um.
5. Orientierende Gefrierpunktsmessungen ergaben dieselbe Richtung der Abweichungen zwischen den Perchloraten und Nitraten (beim Kupfer).
6. Aus den Werten der Potentialmessungen wurden die Aktivitätscoefficienten f_a nach der Formel:
$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{0{,}000198}{n} T \cdot \log f_a \cdot c$$
berechnet.
7. Die erhaltenen Werte aus den Potential- und Leitfähigkeitsmessungen wurden an Hand der älteren Arrhenius'schen Dissociationstheorie und der neueren Theorie „der vollkommenen Dissociation der starken Elektrolyte" diskutiert.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Univ.-Prof. Dr. H. Ley, für die zahlreichen Anregungen und die überaus wohlwollende Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	Einleitung	5
B.	Experimenteller Teil	
	1. Das Versuchsmaterial und die Darstellung der verwendeten Präparate	7
	2. Die verwendete Apparatur	9
	3. Die Elektroden	13
	4. Die Messungsergebnisse	17
	5. Leitfähigkeitsmessungen an Kupfer und Silbersalzen	23
C	Diskussion der Resultate	
	a) elektromotorische Kräfte	28
	b) Leitfähigkeitsmessungen	31
D.	Anhang	
	Gefrierpunktsmessungen	39
E.	Zusammenfassung	40

LEBENSLAUF.

Am 2. September 1903 wurde ich als Sohn des Volksschullehrers Friedrich Hefer in Hagen i.W. geboren. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule besuchte ich 9 Jahre das Staatliche Albrecht-Dürer Realgymnasium in Hagen i.W., das ich im Jahre 1921 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster i.W. Chemie zu studieren. Ende W.-S. 23/24 bestand ich das erste und im W.S. 25/26 das zweite Verbandsexamen.

FRIEDRICH HEFER